

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-186788

(43) 公開日 平成5年(1993)7月27日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 1 0 M 141/12 | | 7419-4H | | |
| // (C 1 0 M 141/12 | | | | |
| 129: 06 | | 7419-4H | | |
| 129: 08 | | 7419-4H | | |
| 125: 24 | | 7419-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数7(全 10 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平4-160069 | (71) 出願人 | 391007091 エチル・ペトロリアム・アディティブズ・ インコーポレーテッド ETHYL PETROLEUM ADD ITIVES, INCORPORATED アメリカ合衆国ミズーリ州63102-1886セ ントルイス・サウスフオーストリート20 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)5月28日 | (72) 発明者 | アンドリユー・ジョージ・バベイ アメリカ合衆国ミズーリ州63011マンチエ スター・ラスティツクメナーサークル897 |
| (31) 優先権主張番号 | 7 0 9 3 6 9 | (74) 代理人 | 弁理士 小田島 平吉 |
| (32) 優先日 | 1991年6月3日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

(54) 【発明の名称】 自動トランスミッション用および湿式ブレーキ用流体並びにそれらのための添加剤パッケージ

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 自動トランスミッション用流体、湿式ブレーキシステム用流体か、或は摩擦依存潤滑剤、として使用するために調合したところの、オイルを基とする機能的流体組成物内に、分子中12個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のアルコールもしくはポリオールを少量含有させることで、この組成物を改良する。

【効果】 油性液体は種々の用途で使用できる。例えば、これらは、クランクケース用潤滑剤、油圧油、手動トランスミッション用流体、切削および機械加工用流体、ブレーキ用流体、衝撃吸収剤用流体、熱伝達用流体、急冷用オイル、変圧器油などとして利用できる。これらの組成物は、自動トランスミッション用流体および湿式ブレーキ用流体並びに他の摩擦依存潤滑剤としての使用に特に適切である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自動トランスミッション用流体、湿式ブレーキシステム用流体、又は摩擦依存潤滑剤、として使用するために調合し、そして組成物が接触する自動トランスミッションもしくは他の摩擦表面の動的および／または静的摩擦係数を上昇させるところの、分子中に12個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のアルコールもしくはポリオールを少量含有している、オイルを基とする機能的流体組成物。

【請求項2】 自動トランスミッション用流体として使用するために調合し、そして少なくとも下記の成分：

a) 流体組成物に50～500ppmの範囲の燐含有量を与えるに充分な量の、1種以上のオイル可溶燐および／またはホウ素含有添加剤、およびb) 分子中に8個までの炭素原子を有する1種以上のアルコールもしくはポリオール、を少量含有しており、そして0.12～0.17の範囲の動的摩擦係数を与える、オイルを基とする機能的流体組成物。

【請求項3】 自動トランスミッション用流体の製造で使用するために調合し、そして12個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のアルコールおよび／またはポリオール〔このアルコールおよび／またはポリオールは、この自動トランスミッション用流体の全重量を基準にして0.1～0.5重量%の範囲の量で濃縮物を含有しているところの、少なくとも1種の、鉱物油を基とするトランスミッション用流体に接触している自動トランスミッション内の摩擦表面の、動的および静的摩擦係数を上昇させる能力を有する〕を含有している、添加剤濃縮物。

【請求項4】 この機能的流体と、12個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のアルコールもしくはポリオールの少量とを、ブレンドすることから成る、自動トランスミッション用流体、湿式ブレーキシステム用流体、又は摩擦依存潤滑剤、としての使用に適切な機能的流体と接触している摩擦表面の間の、動的摩擦係数を上昇させる方法。

【請求項5】 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を有する少なくとも1種の無灰分散剤と、少なくとも(i) 燐の無機酸、(ii) ホウ素化合物、および(iii) 12個未満の炭素原子を有するポリオール、から成る組み合わせを、液状組成物が生じるように加熱することで製造した組成物。

【請求項6】 主要量の少なくとも1種の、潤滑粘度を有するオイルと、少量の請求項5記載組成物と、から成る機能的流体組成物。

【請求項7】 主要量の請求項5記載組成物と少量の少なくとも1種の希釈用オイルとから成る添加剤濃縮物。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、機能的流体および添加剤パッケージ、特に自動トランスミッション用流体、湿式ブレー

キ用流体および摩擦依存潤滑剤、並びに上記のための添加剤パッケージ、増強された性能を示す全てのもの、そして上記増強された性能を実現するための方法に関する。

【0002】 自動トランスミッションおよび湿式ブレーキシステム、並びに他の摩擦依存潤滑剤、に関する設計および性能を益々改良するためには、自動トランスミッション用流体、湿式ブレーキ用流体、並びに自動トランスミッション用流体および湿式ブレーキ用流体の調合で用いられる添加剤パッケージ（濃縮物）、における相伴う進歩的改良が必要とされている。

【0003】 最近、自動トランスミッション用流体に接触している摩擦表面の動的摩擦係数を上昇させるに有効な方法の必要性が大きくなってきている。同時に、静的摩擦係数を上昇させると共に、この動的および静的摩擦係数の差を最小限に保つことも望まれている。これらの係数の上昇は、自動トランスミッション用流体およびそれらのための添加剤パッケージに適用可能な他の性能基準から材料的に逸脱することなく、この自動トランスミッション用流体およびそれらのための添加剤パッケージを適切に改良することによって、行われる必要がある。これらの必要性を満足させることは、湿式ブレーキ用流体および他の摩擦依存潤滑剤、並びにそれらのための添加剤パッケージにとっても、望ましいものである。

【0004】 本発明は、とりわけ、機能的流体（例えば自動トランスミッション用流体および湿式ブレーキ用流体）、並びに上記流体を製造するための添加剤濃縮物中の成分として、12個未満、好適には8個以下の炭素原子を有する1種以上のアルコールもしくはポリオールを少量用いることによって、上記必要性および要求を満足させることができる、ことを発見したことを伴うものである。一般的に言って、所望の摩擦係数上昇を得るには、この機能的流体の全重量を基準にして約0.5重量%以下の範囲の量で充分である。そして、これらのアルコールおよび／またはポリオールの量は非常に小さいため、それらを用いても、この機能的流体の全体的性能基準をほとんど変化させることはない。従って、これらのアルコール類および／またはポリオール類は、オイルを基とする通常のいかなる機能的流体調合物中でも、そして通常のいかなる機能的流体濃縮物中でも利用できる。しかしながら好適には、これらは、金属含有添加剤をほとんど全く含有していない機能的流体調合物および濃縮物、即ちしばしば低灰もしくは無灰機能的流体と呼ばれている組成物、で用いられる。上記機能的流体は、多くとも100ppmの金属（通常Znおよび／またはアルカリ土類金属、例えばCa）、好適には添加された金属含有成分として50ppm以下の金属、最も好適には30ppmもしくはそれ以下の上記金属（類）、を含有している。

【0005】 本発明の実施で用いるに好適な低灰もしくは

3

は無灰機能的流体には、好適には、1種以上の燐含有成分か、或は1種以上のホウ素含有成分、最も好適には1種以上の燐およびホウ素含有成分、が入っている。この機能的流体の燐レベルは、好適には50~500ppmの範囲である。この機能的流体のホウ素レベルは、好適には50~300ppmの範囲である。

【0006】これらの好適な具体例の目的にとって、この燐および/またはホウ素含有成分もしくは成分類の構成もしくは組成が何であるかは重要ではないが、但し、この成分もしくは成分類は、使用する濃度でベースオイル中に実際に可溶であることを条件とし、そして更に、このオイル中に溶解している1種以上の金属含有添加剤成分によって与えられる全金属含有量が、存在していたとしても、約100ppmを越えないことを条件とする。例えば、米国特許番号3,087,936;3,254,025;3,281,428;3,282,955;3,284,410;3,338,832;3,344,069;3,533,945;3,718,663;3,950,341;3,991,056;4,097,389;4,234,435および4,554,086中に記述されている如きホウ素含有材料を、この機能的流体中に存在させてもよい。同様に、米国特許番号3,184,411;3,185,645;3,235,497;3,265,618;3,324,032;3,325,567;3,403,102;3,502,677;3,513,093;3,511,780;3,623,985;3,865,740;3,950,341;3,991,056;4,097,389;4,234,435;4,338,205;4,428,849;4,615,826;4,648,980;および4,747,971;並びにヨーロッパ特許公開番号384,639に記述されている如き燐含有材料を、この機能的流体に含有させてもよい。典型的な燐およびホウ素含有材料は、米国特許番号4,338,205;4,428,849;および4,857,214に記述されている。

【0007】本発明に従って改良される機能的流体用濃縮物および機能的流体中に、いかなるオイル可溶燐および/またはホウ素含有化合物もしくは化合物類を存在させてもよいが、特に好適な材料は、化学的に結合している形態であるか或はミセル構造の形態であるかに拘らず、燐および/またはホウ素含有無灰分散剤である。上記分散剤は、マンニッヒ反応生成物、より望ましくは、化学分析を行ったとき燐および/またはホウ素の存在が見付け出されるように製造されたスクシニミド類、スクシナミド類、こはく酸エステルおよびこはく酸エステルアミド類の如きこはく酸系無灰分散剤である。ホウ素化および/またはホスホリル化操作によって上記材料を製造する方法は公知であり、そして例えば上述した米国特許およびヨーロッパ特許公開の多くに報告されてい

4

る。特に米国特許番号4,857,214およびヨーロッパ特許公開番号384,639を参照のこと。同時か或はいかなる順序でも逐次的に、無灰分散剤をホウ素化およびホスホリル化できる。

【0008】本発明の実施で用いる典型的な機能的流体用濃縮物には、下記の如き材料が含まれている：

* HiTEC[®] 400シリーズの添加剤 (HiTEC[®] 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 408, 410, 412, 413, 414, 416, 420, 421, 424および426添加剤; Etyl Petroleum Additives, Inc.; Etyl Petroleum Additives, Ltd.; Etyl S.A.; Etyl Canada Ltd.)。

【0009】* Lubrizol LZ-6700シリーズの添加剤、例えばLZ-6715D (The Lubrizol Corporation)。

【0010】* Paranox 445添加剤 (Exxon Chemical Company)。

【0011】* Lubrizol LZ-7900, LZ-7901, LZ-7907, LZ-7925, LZ-7993およびLZ-7993A添加剤 (The Lubrizol Corporation)。

【0012】* Paramins ECA 9172および11998添加剤 (Exxon Chemical Company)。

【0013】* Paranox 440および442添加剤 (Exxon Chemical Company)。

【0014】* Lubrizol LZ-6704添加剤 (The Lubrizol Corporation)。

【0015】前記材料の中で、本発明の実施における使用には、無灰もしくは低灰添加剤パッケージ (HiTEC[®] 400添加剤; Lubrizol LZ-6700およびLZ-6715D添加剤; およびParanox 445添加剤) が好適である。

【0016】本発明の実施で使用できるアルコール類には、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール類のいずれか、ヘキシルアルコール類のいずれか、ヘプチルアルコール類のいずれか、並びに12個未満の炭素原子を有する同様なアルコール類が含まれ、8個以下の炭素原子を有するアルコール類が好適である。相当するアルケノール類、シクロアルカノール類およびシクロアルケノール類も、同様に、全て非環状であるか、全て環状であるか、或は1種以上の非環状アルコールと1種以上の環状アルコールとの組み合わせであるか否かに拘らず、2種以上のアルコール類から成る混合物として使用できる。シクロブタノール、シクロペンタノール、メチルシクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキセノール、ブテノール類、ペンテノール類、ヘキセノール類、ベンジルアルコール、2-エトキシエタノール、3-メ

トキシプロパノール、エタノールアミンなどが、アルコール以外の、使用できるアルコール類の典型である。

【0017】本発明の実施における使用に適切な、12個未満の炭素原子を有するポリオール類には、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ペンタジオール類、ヘキサジオール類、ヘプタジオール類などの如きグリコール類（ジオール類）が含まれ、約8個以下の炭素原子を有するジオール類が好適である。トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、2-ブテン-1, 4-ジオール、シクロヘキサジメタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの如きポリオール類も有効である。特に好適なものは、1, 2-アルカンジオール類、特にC₃-C₆の1, 2-アルカンジオール類、そして特記すべきは1, 2-プロパンジオール（1, 2-プロピレングリコール）である。

【0018】好適には、本発明の組成物は、少なくとも1種のオイル可溶摩擦改良剤、例えば米国特許番号4, 356, 097に開示されている如き1種以上のアルキルホスホネート類、ヨーロッパ特許公開番号20037に開示されている如きアンモニアもしくはアルキルモノアミン類から誘導される脂肪族ヒドロカルビル置換スクシニミド類、米国特許番号4, 105, 571に開示されている如き二量体酸エステル、ヨーロッパ特許公開番号389, 237に開示されている如き長鎖アミン類、例えばオレイルアミド、および長鎖スクシニミド誘導体と長鎖アミドとの組み合わせ、並びに以下に示す如き他のもの、を含有している。自動トランスミッション用流体の場合、摩擦トルクの滑らかな伝達を調節することで、この流体が自動トランスミッション摩擦トルク設計仕様、例えばDEXRON[®] II仕様および/またはMERCON[®]仕*

*様（各々は、以下に示す個々の出版物中に示されている様式で）、を満足させるに十分な量の該摩擦改良剤を存在させるべきである。トラクター用流体の場合、トラクター用流体に関する現在のJohn Deere仕様J-20、パートAおよびBを満足させる摩擦改良剤によって、流体摩擦特性を改良すべきである。

【0019】動적および静的摩擦係数を測定するための1つの適切な方法は、例えば1978年7月付けのDEXRON[®]-II自動トランスミッション流体の第2版、即ち仕様書GM 6137-M、中に公開されているGeneral Motorsの高エネルギー、摩擦および耐久性操作（High Energy, Friction, and Durability procedure）を用いることによるものである。この操作により、1組の指定試験パラメーター下で作動している摩擦試験器を用いて動的トルクおよび静的トルクを測定することが可能である。これらのトルク値から、適用可能換算係数を用いて、相当する摩擦係数を得ることが可能である。これらの係数を測定するための別の適切な方法は、1987年2月2日付けで公開されたFord Motor Companyの摩擦耐久性操作、即ちMERCON[®]仕様書番号WSP-M2C185-Aを用いることによるものである。再び、適用可能な換算係数を用いることで、この試験から得られる動的および静的トルクデータを摩擦係数に変換することができる。

【0020】本発明の実施で達成可能な優れた摩擦特性を説明する目的で、上記GM試験操作を行った。用いた自動トランスミッション用流体は、このATF内のジオール含有量が0.10重量%になるような量で1, 2-プロピレングリコールを添加したHiTEC[®] 400添加剤（Ethyl Petroleum Additives, Inc）を9.8重量%含有していた。この試験結果を下記の表に要約する。

【0021】

【表1】

| 試験 時間 | 全 サイクル | 実働時間 (秒) | 温度 ・C | 動的トルク N・m | 静的トルク 引く動的トルク N・m |
|----------|-----------|-------------|----------|--------------|-------------------------|
| 0 | 10 | 0.66 | 57 | 132 | -20 |
| 1 | 180 | 0.65 | 133 | 133 | +5 |
| 24 | 4,375 | 0.65 | 141 | 137 | -8 |
| 30 | 5,400 | 0.64 | 141 | 141 | -10 |
| 50 | 9,000 | 0.64 | 141 | 141 | -7 |
| 75 | 13,500 | 0.65 | 141 | 138 | -5 |
| 90 | 16,200 | 0.64 | 141 | 140 | -4 |
| 100 | 18,000 | 0.65 | 141 | 127 | -1 |

【0022】換算関数の標準を適用することで、上記動的摩擦係数の変化は下記の如くであることが分かる：

【0023】

【表2】

| 試験 時間 | 全 サイクル | 動的トルク N・m | 静的トルク 引く動的トルク N・m | 動的摩擦 係数 |
|----------|-----------|--------------|-------------------------|------------|
| 0 | 10 | 132 | -20 | 0.126 |
| 1 | 180 | 133 | + 5 | 0.127 |
| 24 | 4,375 | 137 | - 8 | 0.131 |
| 30 | 5,400 | 141 | -10 | 0.135 |
| 50 | 9,000 | 141 | - 7 | 0.135 |
| 75 | 13,500 | 138 | - 5 | 0.132 |
| 90 | 16,200 | 140 | - 4 | 0.134 |
| 100 | 18,000 | 127 | - 1 | 0.121 |

【0024】以下に示す実施例は、無灰分散剤およびアルコールもしくはポリオールを含有している前ブレンド物を製造するための方法を説明するものである。上記前ブレンド物は、自動トランスミッション用流体、湿式ブレーキ用流体、並びに湿式サービス摩擦装置に関連して用いられる他の機能的流体、を製造するとき有効な添加剤パッケージもしくは添加剤濃縮物の調合における使用に適切なものである。

【0025】

【実施例】

実施例 1

加熱装置および攪拌装置が備わっている反応容器に、9504部のHiTEC[®] 644無灰分散剤 (Ethyl Petroleum Additives, Inc.; Ethyl Petroleum Additives, Ltd.; Ethyl S.A.; Ethyl Canada Ltd.) および1485部のAdvasol 210を入れる。この混合物を攪拌しつつ熱をかけながら、この温度が100℃に到達したとき118.8部のトルトリアゾール (tolutriazole) (Cobratec TT-100; PMC Specialties Group, Cincinnati, Ohio) を加える。この温度が110℃に到達した時点で、この攪拌している混合物に、74.25部の水と118.8部の1, 2-プロピレングリコールを加える。温度が115℃のとき、全体で297部のオルトホウ酸を上記混合物にゆっくりと加える。その後直ぐ、この混合物を攪拌しながら115℃で2時間加熱する。次に、この系に減圧を40分間かけ、この間、圧力を徐々に110℃で50mmHg以下にまで低下させる。この反応容器中に残存している生成物混合物が所望の生成物である。

【0026】 実施例 2

2600部の市販スクシニミド無灰分散剤 (HiTEC[®] 644分散剤; Ethyl Petroleum Additives, Inc.; Ethyl Petroleum Additives, Ltd.; Ethyl S.A.; Ethyl Canada Ltd.)、1000部の100 Solvent Neutral精製ミネラルオイル希釈剤、80部の固体状燐酸 (H₃PO₃)、

35部のトルトリアゾール、80部のホウ酸、35部の1, 2-プロピレングリコール、および30部の水から混合物を製造する。この混合物を、固体状材料の全てが溶解するまで100℃で2時間、攪拌しながら加熱する。この温度をゆっくりと110℃に上昇させながら、この生成物に関し、40mmHgの減圧度まで徐々に下げ、水を含む揮発物を除去する。透明なオイル可溶溶液もしくは組成物がこの容器中に残存し、これは本発明に従う使用に適切である。

【0027】 実施例 3

1, 2-プロピレングリコールの量が100部である以外は、実施例2の操作を繰り返す。

【0028】 実施例 4

1, 2-プロピレングリコールの量が70部である以外は、再び実施例2の操作を繰り返す。

【0029】 実施例 5

100部の1, 2-プロピレングリコールの代わりに100部の1, 2-ペンタンジオールを用いる以外は、実施例2の操作を繰り返す。

【0030】 実施例 6

1, 2-プロピレングリコールの代わりに100部のジエタノールアミンを用いて、実施例2の操作を繰り返す。

【0031】 上述した実施例の如く製造した前ブレンド物は、湿式サービス摩擦装置、例えば湿式クラッチ、自動トランスミッション、湿式ブレーキシステムなどに使用するための機能的流体ブレンド物を製造するに有益な、添加剤濃縮物の製造で使うことができる。

【0032】 従って、本発明の好適な追加的具体例は、塩基性窒素および/または少なくとも1個のヒドロキシ基を有する無灰分散剤をホウ素化合物、好適にはホウ酸、水そして12個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のジオール (好適には3~6個の炭素原子を有する1, 2-アルキレングリコール) と一緒に、液状組成物が生じるように加熱することによって製造したところ

の、機能的流体、特に自動トランスミッション用流体、湿式ブレーキ用流体、手動トランスミッション用流体、トラクター用流体、或は同様な摩擦依存潤滑剤、を包含することを伴うものである。40~200℃の範囲、好適には80~150℃の範囲の温度を通常用い、そして加熱は、1~3時間の範囲の期間で行う。上記加熱後残存する水は、真空様脱溶媒操作を用いることによって除去されるべきである。このホウ酸の代わりに無機磷酸、特に磷酸(H_3PO_3)を用いることで、もう1つの好適な具体例における、上記機能的流体中に含有させるもう1つの流体組成物が得られる。特に好適なものは、直ぐ上に記述した種類の機能的流体であり、これには、塩基性窒素および/または少なくとも1個のヒドロキシル基を有する無灰分散剤と、ホウ素化合物、好適にはホウ酸、水、少なくとも1種の炭素数が12未満のジオール(好適には炭素数が3~6の1, 2-アルキレングリコール)そして無機磷酸、特に磷酸(H_3PO_3)とを、液状組成物が生じるように直ぐ上に記述した条件下で加熱することによって製造された液状組成物が含まれる。好適には、この加熱中、このホウ素化合物と無機磷酸とを共存させる。しかしながら、この用いる条件が透明で液状の組成物をもたらすことを条件として、上記物質の一方を添加しそして加熱した後、他方を添加および加熱してもよい。この液状組成物内に存在しているいかなる濾過可能固体も、勿論、そこから濾別できる。

【0033】通常の実施に従い、本発明の組成物内に他の種々の公知成分を用いることで、上記公知添加剤の使用で得られる特性を共有してもよい。(a)最終的油性液状組成物に適合性を示しそしてそれに可溶である限り、そして(b)好適には、存在していたとしても、この最終的油性液状組成物中の金属存在量が100ppm以上になることの原因とならない限り、いかなる公知添加剤を含有させてもよいと考えられる。

【0034】以下の記述は、本発明の組成物中で利用できる種類の、通常の添加剤に関する説明的例である。

【0035】この組成物のシール性能(エラストマー適合性)を改良するための添加剤を本発明の組成物に導入してもよい。この種類の公知材料には、セバシン酸ジオクチルの如きジアルキルジエステル類、適切な粘度を有する芳香族炭化水素、例えばPanasol AN-3N、Lubrizol 730の如き製品、Emery Group of Henkel Corporation製のEmery 2935、2936および2939エステルの如きポリオールエステル類、並びにHatcol Corporation製のHatcol 2352、2962、2925、2938、2939、2970、3178および4322ポリオールエステル類が含まれる。一般的に言って、最も適切なジエステル類には、 C_8-C_{13} アルカノール(またはそれらの混合物)のアジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸エステル類、 C_4-C_{13} アルカノール(またはそれらの混合物)のフタル酸エステルが含まれる。

2種以上の異なる種類のジエステル類(例えばアジピン酸ジアルキルとアゼライン酸ジアルキル)から成る混合物も使用できる。上記材料の例には、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸のn-オクチル、2-エチルヘキシル、イソデシルおよびトリデシルエステル類、並びにフタル酸のn-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルおよびトリデシルジエステル類が含まれる。

【0036】とりわけ、1種以上のフェノール系抗酸化剤、芳香族アミン系抗酸化剤、硫化フェノール系抗酸化剤、および有機ホスファイト類の如き抗酸化剤が使用できる。例には、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、第三ブチル化フェノール類の液状混合物、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル6-tert-ブチルフェノール)、混合メチレンブリッジ化ポリアルキルフェノール類、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N, N'-ジ-s-ブチルp-フェニレンジアミン、4-イソプロピルアミノジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、およびフェニル- β -ナフチルアミンが含まれる。

【0037】腐食防止剤は、本発明で使用するための別の種類の任意添加剤を成すものである。従って、二量体および三量体酸類、例えばトールオイル脂肪酸、オレイン酸、リノール酸などから製造されるものが使用できる。この種類の製品は、現在、種々の商業源から入手可能であり、例えばWitco Chemical CorporationのHumco Chemical DivisionがHYSTRENEの商標で市販している二量体および三量体酸類、並びにEmery ChemicalsがEMPOLの商標で市販しているものなどがある。本発明の実施で使用するための他の有効な種類の腐食防止剤は、アルケニルこはく酸および無水アルケニルこはく酸腐食防止剤、例えばテトラプロベニルこはく酸、無水テトラプロベニルこはく酸、テトラデセニルこはく酸、無水テトラデセニルこはく酸、ヘキサデセニルこはく酸、無水ヘキサデセニルこはく酸などである。アルケニル基中に8~24個の炭素原子を有するアルケニルこはく酸とポリグリコール類の如きアルコールとの半エステルも有効である。他の適切な腐食防止剤には、エーテルアミン類;アシッドホスフェート類;アミン類;ポリエトキシル化合物、例えばエトキシル化アミン類、エトキシル化フェノール類、およびエトキシル化アルコール類;イミダゾリン類;アミノこはく酸もしくはそれらの誘導体などが含まれる。これらの種類の材料は本分野の技術者によく知られており、数多くの上記材料が市販品として利用できる。

【0038】発泡抑制剤も同様に、本発明の組成物における任意成分としての使用に適切である。これには、シ

リコン類、ポリアクリレート類、界面活性剤などが含まれる。種々の消泡剤がH. T. Kerner著「泡制御剤」(Foam Control Agents) (NoyesData Corporation, 1976, 125-176頁) に記述されている。シリコン型の消泡剤から成る混合物、例えば液状のジアルキルシリコンポリマー類と他の種々の物質とから成る混合物、もまた有効である。上記混合物の典型的なものは、シリコン類とアクリレートポリマー類との混合物、シリコン類と1種以上のアミン類との混合物、並びにシリコン類と1種以上のアミンカルボキシレート類との混合物である。

【0039】銅腐食防止剤は、本発明の組成物中に含有させるに適切なもう1つの種類の添加剤を構成するものである。上記化合物には、チアゾール類、トリアゾール類およびチアジアゾール類が含まれる。上記化合物の例には、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール類、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1, 3, 4-チアジアゾール類、2, 5-ビス(ヒドロカルビルチオ)-1, 3, 4-チアジアゾール類、および2, 5-(ビス)ヒドロカルビルジチオ-1, 3, 4-チアジアゾール類が含まれる。好適な化合物は1, 3, 4-チアジアゾール類であり、これらの多くは市販品として利用できる。上記化合物は、一般に、公知方法でヒドラジンと二硫化炭素から合成される。例えば米国特許番号2, 765, 289; 2, 749, 311; 2, 760, 933; 2, 850, 453; 2, 910, 439; 3, 663, 561; 3, 862, 798; および3, 840, 549を参照のこと。

【0040】本発明の組成物はまた、摩擦改良剤、例えば脂肪族アミン類もしくはエトキシ化脂肪族アミン類、脂肪族脂肪酸アミド類、脂肪族カルボン酸類、脂肪族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステルアミド類、脂肪族ホスホネート類、脂肪族ホスフェート類、脂肪族チオホスホネート類、または脂肪族チオホスフェート類[ここで、この脂肪族基は、通常、約8個以上の炭素原子を有しており、その結果として該化合物を適切にオイル可溶性にする]を含有していてもよい。1種以上の脂肪族基は酸もしくは無水物とアンモニアとを反応させることによって生じる脂肪族置換スクシニミド類も適切である。

【0041】金属含有界面活性剤、例えばカルシウムフェネート類、マグネシウムフェネート類、カルシウムスルホネート類、マグネシウムスルホネート類も使用できる。しかしながら、上述したように、オイル可溶フェネートもしくはスルホネートをを用いる場合、好適には、最終的流体が約100 ppm以上の金属を含有しないよう

な比率にする。

【0042】本発明の組成物中で有効な更に別の成分は、潤滑剤、例えば硫化油脂、硫化イソブチレン、ジアルキルポリスルフィド類、並びに硫黄ブリッジ化フェノール類、例えばノニルフェノールポリスルフィドである。排気剤、流動点降下剤、粘度指数改良剤、染料などを本発明の組成物中に含有させることもできる。

【0043】前記任意添加剤のいずれかを選択するにあたり、勿論、この選択した成分(類)が油性流体に可溶であり、この組成物の他の成分に適合性を示し、そして最終的油性組成物全体で所望される摩擦特性を有意には阻害しない、ことを保証するのが重要である。

【0044】適切な活性材料濃度を与えるに有効な量で、本発明の添加剤組み合わせを、幅広い種類のベースオイル中に混合することができる。これらのベースオイルは、石油(またはタール砂、石炭およびけつ岩)から誘導されるところの、潤滑粘度を有する炭化水素オイルであってもよいばかりでなく、適切な粘度を有する天然オイル、例えばなたね油、並びに合成オイル、例えば水添ポリオレフィンオイル; ポリ- α オレフィン類(例えば水添もしくは未水添 α -オレフィンオリゴマー類、例えば水添ポリ-1-デセン); ジカルボン酸のアルキルエステル類; ジカルボン酸、ポリグリコールおよびアルコールの複合エステル類; 炭酸もしくは磷酸のアルキルエステル類; ポリシリコン類; フルオロ炭化水素オイル; そしていずれかの比率の鉱、天然および/または合成油から成る混合物であってもよい。この開示に関する言葉「ベースオイル」には、前記の全てが含まれる。

【0045】従って、本発明の添加剤組成物は、潤滑粘度を有するベースオイルが鉱油、合成油、天然油、例えば植物油か、或はそれらの混合物、例えば鉱油と合成油との混合物であるところの、組成物中で使用できる。

【0046】適切な鉱油には、湾岸、中部大陸、ベンシルベニア、カリフォルニア、アラスカ、中東、北海などを含むいずれかの給源のクルードオイルから精製されたところの、適当な粘度を有するオイルが含まれる。この鉱油処理において、標準的精製操作が使用できる。本発明の組成物中で有効な一般の種類の石油オイルには、ソルベントニュートラル(solvent neutral)、ブライトストック(bright stock)、シリンダースtock(cylinder stock)、残油、水素分解ベースストック、ペール油を含むパラフィン油、並びに溶媒抽出したナフテン系オイルである。上記オイルおよびそれらのブレンド物は、本分野の技術者に広く知られている数多くの通常技術によって製造される。

【0047】上述したように、このベースオイルは、本質的に、1種以上の合成油の一部で構成されているか、或はそれから成っていてもよい。適切な合成油には、C₁₂-C₁₈オレフィン類のホモポリマーおよびインターポリマー類、モノアルコール類およびポリオール類両方の

カルボン酸エステル類、ポリエーテル類、シリコン類、ポリグリコール類、シリケート類、アルキル化芳香族、カーボネート類、チオカーボネート類、オルト蠟酸エステル、ホスフェート類およびホスファイト類、ホウ酸エステルおよびハロゲン化炭化水素類がある。上記オイルの代表的なものは、 C_2-C_{12} モノオレフィン系炭化水素類のホモポリマーおよびインターポリマー類、アルキル化ベンゼン類（例えばドデシルベンゼン類、ジドデシルベンゼン類、テトラデシルベンゼン類、ジノニルベンゼン類、ジ（2-エチルヘキシル）ベンゼン類、ワックス-アルキル化ナフタレン類）；並びにポリフェニル類（例えばビフェニル類、ターフェニル類）である。

【0048】アルキレンオキサイドポリマー類およびインターポリマー類、並びにエステル化もしくはエーテル化によってその末端ヒドロキシル基が改質されているそれらの誘導体も、別の種類の合成油を構成するものである。これらを例示するものとして、アルキレンオキサイド類、例えばエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを重合することによって製造されたオイル、並びにこれらのポリオキシアルキレンポリマー類のアルキルおよびアリールエーテル類（例えば平均分子量が1000のメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量が500~1000のポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、分子量が1000~1500のポリプロピレングリコールのジエチルエーテル）か、或はこれらのモノおよびポリカルボン酸エステル類、例えばテトラエチレングリコールの、酢酸エステル、混合 C_3-C_6 脂肪酸エステルか、或は C_{13} オクソ（Oxo）酸ジエステルである。

【0049】適切な別の種類の合成油は、ジカルボン酸（例えばフタル酸、こはく酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体）と種々のアルコール（例えばブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール）とのエステルから成る。これらのエステルの特定例には、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、アジピン酸ジドデシル、セバシン酸ジ（2-エチルヘキシル）、セバシン酸ジラウリル、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジ（エイコシル）、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、並びに1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルのオクチル酸とを反応させることによって生じる複合エステルが含まれる。

【0050】合成油として使用できるエステルには、 C_3-C_{12} モノカルボン酸とポリオール類およびポリオールエーテル類、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジベン

タエリスリトールとから製造されたオイルも含まれる。例としてトリベラルゴン酸トリメチロールプロパンおよびテトラカブロン酸ペンタエリスリトールが挙げられる。

【0051】シリコンを基とするオイル、例えばポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシー、またはポリアリールオキシーシロキサンオイルおよびシリケートオイルは、別の種類の合成潤滑剤を成すものである（例えばテトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ（2-エチルヘキシル）シリケート、テトラ（p-トープチルフェニル）シリケート、ポリ（メチル）シロキサン類、およびポリ（メチルフェニル）シロキサン類）。他の合成潤滑オイルには、燐含有酸の液状エステルが含まれる（例えばトリクレジルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、並びにデカンホスホン酸のジエチルエステル）。

【0052】ベースオイルとしてか或はベースオイルの成分として有益なものは、また、 C_6-C_{16} アルファオレフィン類の水添もしくは未水添液状オリゴマー類、例えば1-デセンから得られる水添もしくは未水添のオリゴマー類である。上記液状のオリゴマー状1-アルケン炭化水素類の製造方法は公知であり、そして文献中に報告されている。例えば、米国特許番号3,749,560；3,763,244；3,780,128；4,172,855；4,218,330；および4,950,822を参照のこと。更に、この種類の水添1-アルケンオリゴマー類は、商標ETHYLFLOR[®]162, ETHYLFLOR[®]164, ETHYLFLOR[®]166, ETHYLFLOR[®]168, ETHYLFLOR[®]170, ETHYLFLOR[®]174、およびETHYLFLOR[®]180ポリ- α -オレフィンオイル（Ethyl Corporation; Ethyl S.A.; Ethyl Canada Ltd.）の下で市販品として利用できる。上記材料のブレンド物もまた、与えられたベースオイルの粘性を調整するために使用できる。適切な1-アルケンオリゴマー類はまた、他の供給者からも入手可能である。よく知られているように、この種類の水添オリゴマー類は、存在しているとしても極僅かな、残存エチレン系不飽和を有している。

【0053】好適なオリゴマー類は、例えば前記米国特許中に記述されている操作を用い、フリーデル・クラフツ触媒（特に水もしくは C_{1-20} アルカノールで促進させたトリフッ化ホウ素）の使用に続く、このようにして製造されたオリゴマーの触媒水添によって製造される。

【0054】1-アルケン炭化水素のオリゴマー（これは、水添することで適切な油性液体を生じる）を製造するための使用できる他の触媒系には、チーグラー触媒、例えば四塩化チタンと一緒の半塩化エチルアルミニウム、アルミニウムアルキル触媒、シリカもしくはアルミナ支持体上の酸化クロム触媒、並びにトリフッ化ホウ素

触媒のオリゴマー化に続く有機パーオキサイドによる処理から成るシステムが含まれる。

【0055】本発明に従い、得られるブレンド物が適切な適合性を示しそして所望の物性を有する限り、適切な粘度を有する他の油性材料との組み合わせにおける1種以上の水添液状1-アルケンオリゴマー類のブレンド物を利用することも可能である。

【0056】ベースオイルとしてか或はベースオイルの成分として使用できる典型的な天然油には、ひまし油、オリーブ油、ピーナッツオイル、なたね油、コーンオイル、ごま油、綿実油、大豆油、ひまわり油、紅花油、麻実油、あまに油、桐油、オイチシカ油、ジョジョバ (Jojoba) 油などが含まれる。上記オイルは、所望に応じて部分もしくは完全水添されていてもよい。

【0057】本発明の組成物中で用いるベースオイルは、(1) 1種以上の鉱油、(11) 1種以上の合成油、(111) 1種以上の天然油か、或は(1v) (1)と(11)か、(1)と(111)か、(11)と(111)か、或は(1)と(11)と(111)のブレンド物から成っていてもよいことは、これらの種々
20 の型のオイルが必ずしもお互いの同等物であることを意*

| | 典型的範囲 | 好適範囲 |
|----------|----------|----------------|
| シール性能改良剤 | 0 - 30 | 1 - 20 |
| 抗酸化剤 | 0 - 1 | 0.1 - 1 |
| 腐食防止剤 | 0 - 0.5 | 0.005 - 0.1 |
| 発泡抑制剤 | 0 - 0.01 | 0.0001 - 0.005 |
| 銅腐食防止剤 | 0 - 0.5 | 0.01 - 0.1 |
| 摩擦改良剤 | 0 - 1 | 0.005 - 0.5 |
| 潤滑剤 | 0 - 1.5 | 0.5 - 1 |
| 粘度指数改良剤 | 0 - 10 | 0 - 9 |
| 染料 | 0 - 0.05 | 0.015 - 0.035 |

使用する個々の成分を別々にベース流体中にブレンドするか、或は所望に応じて、種々の副次的組み合わせでそこにブレンドしてもよい、ことは理解されるであろう。通常、上記ブレンド段階の特別な順序は重要ではない。更に、上記成分は、希釈剤中の溶液別々の形態でブレンドされてもよい。しかしながら、本発明の添加剤濃縮物の形で使用成分をブレンドするのが好適であり、これによってブレンド操作が簡潔化し、それによってブレンド誤差が起こる可能性を減少させ、そしてこれは、この濃縮物全体によって与えられる適合性および溶解性特性に関する利点を有する。

【0060】本発明の添加剤濃縮物は、上の表に挙げた濃度に一致した最終流体ブレンド物を生じるように比例させた量で、選択した成分を含有している。多くの場合、この添加剤濃縮物は、この濃縮物の取り扱いおよびブレンドを容易にする目的で、ライトミネラルオイルの如き1種以上の希釈剤を含有している。従って、1種以上の希釈剤もしくは溶媒を50重量%以下含有している濃縮物が使用できる。

*味しているものではない。特定の型のベースオイルは、それらが有する特定の特性 [例えば高温安定性、難燃性、或は特定材料 (例えば銀またはカドミウム) に対する腐食性がないこと] のための特定組成物中で使用される可能性がある。他の組成物中では、入手性もしくは低コストの理由で、他の種類のベースオイルが好適である可能性がある。従って、技術者は、上述した種々のベースオイルを本発明の組成物中で使用してもよいが、それらは全ての場合必ずしも互いの機能的同等物になるとは限らない、ことを認識するであろう。

【0058】一般に、本発明の添加剤組成物の成分は、このベース流体の性能特徴および特性を改良するに十分な少量で、該油性液体中に用いられる。従って、この量は、使用するベース流体の粘度特性、最終的流体に望まれている粘度特性、この最終流体に意図されているサービス条件、並びにこの最終流体に望まれている性能特徴などの如き要因に従って変化し得る。しかしながら、一般的に言って、このベース流体内の成分 (活性材料) に関して下記の濃度 (重量%) が説明的である：

【0059】

【表3】

【0061】本発明で得られる油性液体は種々の用途で使用できる。例えば、これらは、クランクケース用潤滑剤、油圧油、手動トランスミッション用流体、切削および機械加工用流体、ブレーキ用流体、衝撃吸収剤用流体、熱伝達用流体、急冷用オイル、変圧器油などとして利用できる。これらの組成物は、自動トランスミッション用流体および湿式ブレーキ用流体並びに他の摩擦依存潤滑剤としての使用に特に適切である。

40 【0062】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0063】1. 自動トランスミッション用流体、湿式ブレーキシステム用流体、又は摩擦依存潤滑剤、として使用するために調合し、そして組成物が接触する自動トランスミッションもしくは他の摩擦表面の動的および/または静的摩擦係数を上昇させるところの、分子中に12個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のアルコールもしくはポリオールを少量含有している、オイルを基とする機能的流体組成物。

50 【0064】2. 自動トランスミッション用流体とし

て使用するために調合し、そして少なくとも下記の成分：a) 流体組成物に50～500ppmの範囲の燐含有量を与えるに充分な量の、1種以上のオイル可溶燐および／またはホウ素含有添加剤、およびb) 分子中に8個までの炭素原子を有する1種以上のアルコールもしくはポリオール、を少量含有しており、そして0.12～0.17の範囲の動的摩擦係数を与える、オイルを基とする機能的流体組成物。

【0065】3. 自動トランスミッション用流体の製造で使用するために調合し、そして12個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のアルコールおよび／またはポリオール【このアルコールおよび／またはポリオールは、この自動トランスミッション用流体の全重量を基準にして0.1～0.5重量%の範囲の量でこの濃縮物を含有しているところの、少なくとも1種の、鉱物油を基とするトランスミッション用流体に接触している自動トランスミッション内の摩擦表面の、動的および静的摩擦係数を上昇させる能力を有する】を含有している、添加剤濃縮物。

【0066】4. 上記少なくとも1種のアルコールもしくはポリオールがグリコールである第1～3項いずれか記載の組成物。

【0067】5. 上記少なくとも1種のアルコールもしくはポリオールが1, 2-アルカンジオールである第

4項記載の組成物。

【0068】6. 該アルコールもしくはジオールの全てまたは一部がアミノアルコールもしくはアミノグリコールである第1～3項いずれか記載の組成物。

【0069】7. この機能的流体と、12個未満の炭素原子を有する少なくとも1種のアルコールもしくはポリオールの少量とを、ブレンドすることから成る、自動トランスミッション用流体、湿式ブレーキシステム用流体、又は摩擦依存潤滑剤、としての使用に適切な機能的流体と接触している摩擦表面の間の、動的摩擦係数を上昇させる方法。

【0070】8. 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を有する少なくとも1種の無灰分散剤と、少なくとも(i) 燐の無機酸、(ii) ホウ素化合物、および(iii) 12個未満の炭素原子を有するポリオール、から成る組み合わせを、液状組成物が生じるように加熱することで製造した組成物。

【0071】9. 主要量の少なくとも1種の、潤滑粘度を有するオイルと、少量の第8項記載組成物と、から成る機能的流体組成物。

【0072】10. 主要量の第8項記載組成物と少量の少なくとも1種の希釈用オイルとから成る添加剤濃縮物。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 弁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 1 0 M 139:00 | | 7419-4H | | |
| 133:16) | | | | |
| C 1 0 N 30:02 | | | | |
| 30:06 | | | | |
| 40:04 | | | | |
| 40:06 | | | | |
| 40:08 | | | | |
| 40:16 | | | | |
| 40:20 | | | | |
| 40:34 | | | | |
| 70:00 | | | | |